

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/002951 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 319/14, 323/03, 303/16, 309/80

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001940

(22) Date de dépôt international : 24 juin 2003 (24.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/08090 28 juin 2002 (28.06.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : SAINT-
JALMES, Laurent [FR/FR]; 16, rue Latouche Tréville,
F-69330 Meyzieu (FR).

(74) Mandataires : RICALENS, François etc.; Rhodia Ser-
vices, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex
(FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 15 avril 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIS OF HYDROGENOFUOROMETHYLENESULPHONYL RADICAL DERIVATIVES

(54) Titre : PROCEDE DE SYNTHESE DE DERIVES A RADICAL HYDROGENOFUOROMETHYLENESULFONYLE

(57) Abstract: The invention concerns a method for synthesis of hydrogenofluoromethylenesulphonyl radical derivatives, compris-
ing: a) a step which consists in condensing a thiolate (that is a monoalkyl sulphide salt) with a compound having a sp³ hybridized
carbon bearing a hydrogen, a fluorine, a heavy halogen selected among chlorine, bromine and iodine and an electron-attracting group
selected among fluorine and those whereof the σ_p is not less than 0.2, advantageously than 0.4; b) a step which consists in oxidizing
the compound obtained in step a). The invention is applicable to the synthesis of various compounds having a sulphinyl or sulphonyl
group.

(57) Abrégé : La présente invention vise un procédé de synthèse de dérivés à radical hydrogénéofluorométhylènesulfonyle. Ce pro-
cédé comporte a) une étape de condensation d'un thiolate (c'est-à-dire un sel de sulfure de monoalcoyle) avec un composé présentant
un carbone d'hybridation sp³ porteur d'un hydrogène, d'un fluor, d'un halogène lourd choisi parmi le chlore, le brome et l'iode et
d'un groupe électroattracteur choisi parmi le fluor et ceux dont le σ_p est au moins égal à 0,2, avantageusement à 0,4; b) une étape
d'oxydation du composé obtenu dans l'étape a). Application à la synthèse de divers composés ayant un groupe sulfinyle ou sulfonyle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Search No.

PCT/FR 03/01940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C319/14 C07C323/03 C07C303/16 C07C309/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>G.G.I. MOORE, ET AL.: "Fluoroalkanesulphonyl chlorides" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 44, no. 10, 11 May 1979 (1979-05-11), pages 1708-1711, XP002952300 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 page 1710, left-hand column, last line - right-hand column, line 12 page 1710, right-hand column, line 54 - line 64</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-4, 6, 8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2003

Date of mailing of the international search report

16/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/FR 03/01940

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>B.R. LANGLOIS: "Improvement of the synthesis of aryl difluoromethyl ethers and thioethers by using a solid-liquid phase-transfer technique" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 41, no. 2, November 1988 (1988-11), pages 247-261, XP002232989 Elsevier Sequoia, Lausanne, CH ISSN: 0022-1139 page 254 - page 256</p>	1
A	<p>R. FELDHOFF, ET AL.: "Darstellung und Eigenschaften Trifluomethyl- und Trifluomethylchalkogenyl-substituierter Adamantane" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 67, no. 3, June 1994 (1994-06), pages 245-251, XP002232990 Elsevier Sequoia, Lausanne, CH ISSN: 0022-1139 page 246, left-hand column, line 10 - line 34</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No

PCT/FR 03/01940

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C319/14 C07C323/03 C07C303/16 C07C309/80

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>G.G.I. MOORE, ET AL.: "Fluoroalkanesulphonyl chlorides" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 44, no. 10, 11 mai 1979 (1979-05-11), pages 1708-1711, XP002952300 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 page 1710, colonne de gauche, dernière ligne - colonne de droite, ligne 12 page 1710, colonne de droite, ligne 54 - ligne 64</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-4, 6, 8-11

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/12/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R

BEST AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande No
PCT/FR 03/01940

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>B.R. LANGLOIS: "Improvement of the synthesis of aryl difluoromethyl ethers and thioethers by using a solid-liquid phase-transfer technique" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 41, no. 2, novembre 1988 (1988-11), pages 247-261, XP002232989 Elsevier Sequoia, Lausanne, CH ISSN: 0022-1139 page 254 - page 256</p>	1
A	<p>R. FELDHOFF, ET AL.: "Darstellung und Eigenschaften Trifluomethyl- und Trifluomethylchalkogenyl-substituierter Adamantane" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 67, no. 3, juin 1994 (1994-06), pages 245-251, XP002232990 Elsevier Sequoia, Lausanne, CH ISSN: 0022-1139 page 246, colonne de gauche, ligne 10 - ligne 34</p>	1